This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010066784 **Image available**
WPI Acc No: 1994-334496/199442
Related WPI Acc No: 1996-059588; 1996-118096
XRAM Acc No: C94-152140
XRPX Acc No: N94-262688

Quick-drying ink-jet recording material - comprises base, supporting ink receiving layer contg. alumina hydrate of defined porosity, giving bright, high resolution image

Patent Assignee: CANON KK (CANO); KONDO Y (KOND-I); MIURA K (MIUR-I); YOSHINO H (YOSH-I)
Inventor: KONDO Y; MIURA K; YOSHINO H
Number of Countries: 009 Number of Patents: 029
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 622244	A1	19941102	EP 94106561	A	19940427	199442	B
AU 9460712	A	19941117	AU 9460712	A	19940427	199502	
CA 2122099	A	19941029	CA 2122099	A	19940425	199504	
AU 9524820	A	19950907	AU 9460712	A	19940427	199544	
			AU 9524820	A	19950704		
JP 7232473	A	19950905	JP 94114669	A	19940428	199544	
JP 7232474	A	19950905	JP 94114670	A	19940428	199544	
JP 7232475	A	19950905	JP 94114671	A	19940428	199544	
AU 663253	B	19950928	AU 9460712	A	19940427	199546	
AU 9524819	A	19950914	AU 9460712	A	19940427	199546	
			AU 9524819	A	19950704		
AU 667022	B	19960229	AU 9460712	A	19940427	199616	
			AU 9524820	A	19950704		
AU 9540748	A	19960404	AU 9460712	A	19940427	199621	
			AU 9540748	A	19951228		
AU 9654572	A	19960829	AU 9460712	A	19940427	199643	
			AU 9654572	A	19960528		
AU 676637	B	19970313	AU 9460712	A	19940427	199719	
			AU 9524819	A	19950704		
US 5635291	A	19970603	US 94231659	A	19940425	199728	
AU 678738	B	19970605	AU 9460712	A	19940427	199731	
			AU 9540748	A	19951228		
EP 622244	B1	19970730	EP 94106561	A	19940427	199735	
			EP 95114386	A	19940427		
			EP 95114387	A	19940427		
DE 69404535	E	19970904	DE 604535	A	19940427	199741	
			EP 94106561	A	19940427		
JP 2714350	B2	19980216	JP 94114669	A	19940428	199812	
JP 2714351	B2	19980216	JP 94114670	A	19940428	199812	
JP 2714352	B2	19980216	JP 94114671	A	19940428	199812	
AU 690452	B	19980423	AU 9460712	A	19940427	199828	
			AU 9654572	A	19960528		
US 5800916	A	19980901	US 94231659	A	19940425	199842	
			US 95462961	A	19950605		
			US 97782641	A	19970114		
US 5846647	A	19981208	US 94231659	A	19940425	199905	
			US 95464209	A	19950605		
			US 97797890	A	19970210		
US 5851654	A	19981222	US 94231659	A	19940425	199907	
			US 95464209	A	19950605		

			US 97782645	A	19970114	
US 5869177	A	19990209	US 94231659	A	19940425	199913
			US 97838153	A	19970415	
US 5962124	A	19991005	US 94231659	A	19940425	199948
			US 95462961	A	19950605	
			US 97799081	A	19970211	
CA 2122099	C	19990817	CA 2122099	A	19940425	199953
US 20020012629	A1	20020131	US 95461975	A	19950605	200210
			US 986478	A	19980113	
CA 2236800	C	20020319	CA 2122099	A	19940425	200228
			CA 2236800	A	19940425	

Priority Applications (No Type Date): JP 93352112 A 19931228; JP 93125437 A 19930428; JP 93125438 A 19930428; JP 93125439 A 19930428; JP 93352110 A 19931228; JP 93352111 A 19931228

Cited Patents: EP 407720; EP 500021; JP 4263981; US 4879166; US 5104730

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 622244	A1	E	41	B41M-001/30	
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
AU 9460712	A			D21H-019/38	
CA 2122099	A			C09D-001/00	
AU 9524820	A			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
JP 7232473	A		14	B41M-005/00	
JP 7232474	A		18	B41M-005/00	
JP 7232475	A		15	B41M-005/00	
AU 663253	B			D21H-019/38	Previous Publ. patent AU 9460712
AU 9524819	A			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
AU 667022	B			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712 Previous Publ. patent AU 9524820
AU 9540748	A			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
AU 9654572	A			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
AU 676637	B			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712 Previous Publ. patent AU 9524819
US 5635291	A		26	B41J-002/01	
AU 678738	B			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712 Previous Publ. patent AU 9540748
EP 622244	B1	E	25	B41M-001/30	Related to application EP 95114386 Related to application EP 95114387
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
DE 69404535	E			B41M-001/30	Based on patent EP 622244
JP 2714350	B2		16	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232473
JP 2714351	B2		17	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232474
JP 2714352	B2		14	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232475
AU 690452	B			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712 Previous Publ. patent AU 9654572
US 5800916	A			B41J-002/01	Div ex application US 94231659 Div ex application US 95462961 Div ex patent US 5635291
US 5846647	A			B41M-005/00	Div ex application US 94231659 Cont of application US 95464209 Div ex patent US 5635291
US 5851654	A			B41J-002/01	Div ex application US 94231659 Div ex application US 95464209 Div ex patent US 5635291
US 5869177	A			B41M-005/26	Div ex application US 94231659 Div ex patent US 5635291

US 5962124	A	B41M-005/00	Div ex application US 94231659 Cont of application US 95462961 Div ex patent US 5635291
CA 2122099	C E	C09D-001/00	
US 20020012629	A1	C01F-007/02	Cont of application US 95461975
CA 2236800	C E	C09D-001/00	Div ex application CA 2122099

Abstract (Basic): EP 622244 A

A recording material (A) contains an alumina hydrate (I) which (i) has average pore radius 20-200 angstrom 20-150 angstrom; (ii) has at least two peaks in pore radius distribution; or (iii) contains 0.01-1.00 wt.% titanium dioxide. (A) pref. comprises a base material supporting an ink-receiving layer contg. (I) (as pigment) and a binder; or pulp fibres and (I) a filler.

Also claimed are: (1) an ink jet recording method, involving ejecting minute droplets of an ink onto (A), pref. by applying thermal energy to the ink; and (2) a dispersion obtd. by dispersing (I) contg. 0.1 - 1.0 wt.% of nitrate anion in deionised water, where the dispersion at solids concn. 15 wt.% has viscosity 75 cP or less (measured at 20 deg.C and shear rate 7.0 per sec.).

USE - (I) are esp. used in ink-receiving papers or coatings for ink-jets recording. The (I) - contg. dispersions are useful in prodn. of (A).

ADVANTAGE - (A) have excellent ink, dye and solvent absorbing power, and provide quick-drying images with high optical density, bright colour tone and high resolution. Beading, feathering, bronzing and bleeding are suppressed. (I) have good dispersibility, and form low viscosity, easily used dispersions for use in prodn. of (A), even at high solids concns.

Dwg.1/11

Abstract (Equivalent): EP 622244 B

A recording medium comprising an alumina hydrate of the formula Al2O3-n(OH2n.mH2O, wherein n is an integer of 0, 1, 2 or 3 and m is a number of 0 to 10, having an average pore radius of 2 to 20 nm (20 to 200 Angstrom) and a half breadth of pore radius distribution of 2 to 15 nm (20 to 150 Angstrom(, and the half breadth of pore radius distribution being a value which is a magnitude half of the magnitude of the average pore radius distribution.

Dwg.0/6

Abstract (Equivalent): US 5635291 A

A recording medium comprising a base material and an ink-receiving layer which comprises a pigment and a binder and is provided on the base material, wherein the pigment is an alumina hydrate and the ink-receiving layer has an average pore radius of 20 to 200 Angstrom and a half breadth of pore radius distribution of 20 to 150 Angstrom .

(19)日本国特許庁（JP）　(12) 公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号

特開平7－232473

(43)公開日　平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.⁶		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B41M	5/00	B			
C01F	7/02	Z	9040-4G		
// C01F	7/36		9040-4G		

審査請求　未請求　請求項の数24　FD　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平6-114669

(22)出願日　平成6年(1994)4月28日

(31)優先権主張番号　特願平5-125438

(32)優先日　平5(1993)4月28日

(33)優先権主張国　日本（JP）

(31)優先権主張番号　特願平5-352110

(32)優先日　平5(1993)12月28日

(33)優先権主張国　日本（JP）

(71)出願人　000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者　芳野　斉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者　近藤　祐司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者　三浦　協

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

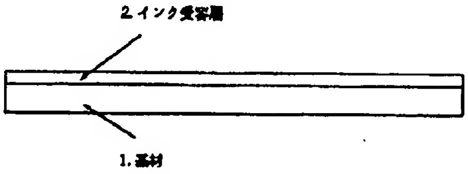
(74)代理人　弁理士　丸島　儀一

(54)【発明の名称】　被記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及びアルミナ水和物の分散液

(57)【要約】

【目的】　印字物の発色性に優れ、乾燥が速やかな被記録媒体を提供する。

【構成】　細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　細孔半径分布に２つ以上の極大を有するアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体。

【請求項２】　顔料とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた被記録媒体において、顔料としてアルミナ水和物を含み、インク受容層が細孔半径分布に２つ以上の極大を有することを特徴とする被記録媒体。

【請求項３】　繊維状物質に、細孔半径分布に２つ以上の極大を有するアルミナ水和物を内添したことを特徴とする被記録媒体。

【請求項４】　前記アルミナ水和物の細孔半径分布の極大が１００Å以下と１００～２００Åの範囲にある請求項１又は３に記載の被記録媒体。

【請求項５】　前記インク受容層の細孔半径分布の極大が１００Å以下と１００～２００Åの範囲にある請求項２に記載の被記録媒体。

【請求項６】　アルミナ水和物の細孔容積が０．４～０．６ｃｃ／ｇである請求項１又は３に記載の被記録媒体。

【請求項７】　インク受容層の細孔容積が０．４～０．６ｃｃ／ｇである請求項２に記載の被記録媒体。

【請求項８】　前記アルミナ水和物の１００Å以下に極大値を持つ細孔の細孔容積は、全細孔容積の０．１～１０％である請求項１、３又は４に記載の被記録媒体。

【請求項９】　前記インク受容層の１００Å以下に極大値を持つ細孔の細孔容積は、全細孔容積の０．１～１０％であることを特徴とする請求項２又は５に記載の被記録媒体。

【請求項１０】　前記インク受容層の全細孔容積が８ｃｃ／m^2 以上である請求項２、５及び９のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項１１】　前記アルミナ水和物の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の９０％の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差（ΔＰ）が、０．２以下である請求項１、３、４及び８のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項１２】　前記インク受容層の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の９０％の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差（ΔＰ）が、０．２以下である請求項２、５、及び９いずれかに記載の被記録媒体。

【請求項１３】　前記アルミナ水和物が非晶質化合物である請求項１又は３に記載の被記録媒体。

【請求項１４】　前記アルミナ水和物が平均アスペクト比３～１０の平板状アルミナ水和物である請求項１３に記載の被記録媒体。

【請求項１５】　前記平板状アルミナ水和物のＢＥＴ比表面積が７０～３００m^2／ｇである請求項１４に記載の被記録媒体。

【請求項１６】　前記平板状アルミナ水和物の平板面の平均縦横比が０．６～１．０である請求項１４に記載の被記録媒体。

2

【請求項１７】　前記アルミナ水和物の水酸基数が10^{19}個／ｇ以上である請求項１乃至３に記載の被記録媒体。

【請求項１８】　前記アルミナ水和物のｐＨ６でのゼーター電位が１５ｍＶ以上である請求項１乃至３に記載の被記録媒体。

【請求項１９】　硝酸根を０．１～１．０重量％含有し且つ細孔径分布に２つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度１５重量％で分散し、粘度が、温度２０℃、ずり速度７．９秒$^{-1}$で測定して７５ＣＰＳ以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項２０】　硝酸根を０．１～１．０重量％含有し且つ細孔径分布に２つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度２０重量％で分散し、粘度が、温度２０℃、ずり速度１０．２秒$^{-1}$で測定して１００ＣＰＳ以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項２１】　硝酸根を０．１～１．０重量％含有し且つ細孔径分布に２つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度２５重量％で分散し、粘度が、温度２０℃、ずり速度１０．２秒$^{-1}$で測定して５００ＣＰＳ以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項２２】　前記分散液が被記録媒体製造用の顔料の分散液である請求項１９～２１のいずれかに記載の分散液。

【請求項２３】　インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、被記録媒体として請求項１乃至１８に記載の被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項２４】　インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項２３に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は水性インクを用いた記録に適する被記録媒体及びこれを用いたインクジェト記録方法に関するものであり、とりわけ画像濃度が高く色調が鮮明で、解像度が高く、かつインクの吸収能力に優れた被記録媒体及びこれを用いたインクジェット記録方法、及び該被記録媒体の製造に特に好適なアルミナ水和物の分散液に関する。

【０００２】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パ

ターンの融通性が大きく、現像、定　が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0003】従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。例えば特開昭52－53012号公報には低サイズの原紙に表面加工用塗料を浸潤させるインクジェット用紙が開示されている。特開昭53－49113号公報には尿素－ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭55－5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55－51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示され、特開昭55－146786号公報には水溶性高分子塗工層を用いた例が開示されている。

【0004】米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2－276670号公報、同4－37576号公報、同5－32037号公報では、ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた層を有する記録シートを提案している。

【0005】さらに米国特許明細書第4374804号、同5104730号、特開昭58－110287号公報、特開平4－37576号公報に示されているように、シリカまたはアルミナ材料を用いて多層構成のインク受容層を形成することも行われている。

【0006】しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

【0007】1）米国特許明細書第5104730号、特開平2－276670号公報、同2－276671号公報、同3－275378号公報には平均細孔径が10～30Åで狭い細孔径分布を持っている被記録媒体が開示されている。この細孔径分布では、染料の吸着性は良いが溶媒の吸収性が不十分でビーディングが発生してしまう。ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが被記録媒体に定着する前に次のインクドットが先のインクドットに隣接して付与されたときに、インクドットが横方向に不規則に移動し、その結果、隣接するドットとの間で凝集が起こり、画像濃度にムラを生じる現象である。

【0008】2）カラー画像の印字ではインク量が多くなるので、印字したインクが細孔で吸収し切れずにインク受容層表面に溢れ出して、滲みが発生して印字の品位が悪くなってしまう。

【0009】3）高速印字では早い乾燥性が要求されるが、吸収速度が不十分で印字して装置から排出された時に表面が乾いていないため、接触によって出力画像を損なう恐れがある。

【0010】4）米国特許明細書第5104730号、特開平2－276670号公報、同2－276671号公報、同3－275378号公報には、細孔径分布が極めて狭い範囲である被記録媒体が開示されている。しかし、特開平4－267180号公報、同5－16517号公報に開示されているように、各インク染料（シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）と、インク溶媒は特定の径の細孔に選択的に吸着されるので、インク組成が変わると印字が滲んでしまう。

【0011】5）顔料等の分散液の粘度が経時的に上昇して塗工できなくなるため、液の固形分濃度を高くすることができないという問題点がある。その対策として、特開平4－67986号公報にはバインダーポリマーの重合度を下げる方法が開示されている。しかし、インク受容層のひび割れ耐水性低下などの問題点があり十分な改良がなされていない。

【0012】6）分散液の粘度が高いため固形分濃度を高くできないという問題点がある。特開平4－67985号公報には、その対策としては分散剤としてモノカルボン酸などの酸を添加する方法が開示されている。しかし、刺激臭が発生したり腐食が発生するなどの製造上の問題点が発生する。

【0013】7）インクの吸収性や画像の解像度を改良するために、米国特許明細書第4780356号、同4374804号、同5104730号、特公平3－72460号公報、特開昭55－11829号公報、同58－110287号公報、同62－270378号公報、特開平4－37576号公報には、インク受容層を2層または多層構成にする方法が開示されている。しかし、インク受容層の塗工・乾燥が2回になって工数が増えるという問題が発生している上に、各層の物性値が異なるため経時変化、インク受容層のひび割れなどの外観不良、印字などで各層が分離して剥がれるという問題点も生じている。

【0014】8）特開平3－281384号公報には、アスペクト比3以下の柱状で、一定方向に配向した束状集合体を形成するアルミナ水和物と、そのアルミナ水和物を用いてインク受容層を形成する方法が開示されている。しかし、アルミナ水和物粒子が配向して密に詰まるため、インク受容層中でのアルミナ水和物粒子間の間隙が狭くなり易い。そのため、細孔径が狭い方に片寄り、かつ細孔径分布が狭くなる傾向がある。その結果上記と同じようにビーディングが発生するという問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、その目的は、インク成分である染料と溶媒を効率的に吸収することで、発色が良く、かつ乾燥が早い被記録媒体及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【0016】また、本発明は、上記被記録媒体を製造するのに好適な顔料の分散液を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0018】すなわち本発明は、細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体である。

【0019】また本発明は、顔料とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた被記録媒体において、顔料としてアルミナ水和物を含み、且つインク受容層が細孔半径分布に2つ以上の極大を有することを特徴とする被記録媒体である。

【0020】更に本発明は、繊維状物質に、細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物を内添したことを特徴とする被記録媒体である。

【0021】更に本発明は、硝酸根を0．1～1．0重量％含有し且つ細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度15重量％で分散した時の粘度が、20℃、ずり速度7．9秒$^{-1}$で測定して75CPS以下であること、硝酸根を0．1～1．0重量％含有し且つ細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度20重量％で分散した時の粘度が、20℃、ずり速度10．2秒$^{-1}$で測定して100CPS以下であること、もしくは硝酸根を0．1～1．0重量％含有し且つ細孔半径分布に2つ以上の極大を有するアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度25重量％で分散した時の粘度が、20℃、ずり速度10．2秒$^{-1}$で測定して500CPS以下であること、を特徴とするアルミナ水和物の分散液である。

【0022】更にまた本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出して被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、被記録媒体として上記記載の被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0023】本発明の被記録媒体を用いることによって、インクの成分である染料と溶媒を効率的に吸収することで、発色が良く、かつ乾燥が早い印字を実現することができるという利点がある。

【0024】本発明の被記録媒体は、少なくとも、細孔半径分布に上述したような特徴のあるアルミナ水和物を必須成分として含有する被記録媒体であり、例えば、紙中に上記アルミナ水和物が当該シートの原料調製中の段階から内添された構成、または図1に示すように、基材上に主として上記アルミナ水和　とバインダーから形成されるインク受容層が単層で形成された構成である。アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク染料の定着が良く、発色が良い画像を得られることと、従来、シリカ化合物を用いることで発生していた黒色インクの茶変、耐光性などの問題点がないため、インク受容層に用いる材料としては最も好ましい。

【0025】本発明の被記録媒体で用いるアルミナ水和物としては、X線回折法による分析で、非晶質のアルミナ水和物が好ましい。

【0026】アルミナ水和物は下記一般式により定義される。

【0027】$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$

式中、nは　0、1、2または3の整数のうちのいずれかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。mH_2Oは、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mはまた整数でない値をとることもできる。またこの種の材料をか焼するとmは0の値に達することがあり得る。

【0028】アルミナ水和物はアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの公知の方法で製造することができる。Rocekら（CollectCzech Chem Commun、56巻、1253～1262、1991年）はアルミナ水和物の多孔質構造は析出温度、溶液pH、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。

【0029】例えば、講談社、触媒講座、第5巻、工学編　、触媒設計（1985年）、123頁には、アルミナ水和物は一般に細孔径分布の極大が1つであることが記載されている。さらに小林（表面、15巻、282、1977年）もアルミナ水和物は細孔径分布の極大が1つであることを報告している。Rocekら（Collect Czech. Chem. Commun. 56（6）、1263～1269、1991年）は、30～50℃の比較的低い温度で、pH7～8で析出した水酸化アルミニウムは大細孔領域と中細孔領域で極大を有する2峰性細孔構造を示すことを報告している。

【0030】本発明で用いるアルミナ水和物の形状は、好ましくは、平板状で平均アスペクト比が3～10、平板面の縦横比は0．6～1．0である。アスペクト比の定義は特公平5－16015号公報に記載されている方法で求めることができる。アスペクト比は粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で示す。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。平均アスペクト比が上記範囲よりも小さい

場合にはインク受容層の細孔径分布範囲が狭くなり、大きい場合にはアルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる。平均縦横比は上記範囲よりも小さいと同様に細孔径分布が狭くなる。アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには文献（Rocek J.、et al、Applied Catalysis、74巻，29～36，1991年）に記載されたように繊毛状とそうでない形状が有ることが一般に知られている。

【0031】本発明者の知見によれば、アルミナ水和物でも平板状の形状の方が毛状束（繊毛状）よりも分散性が良く、またインク受容層を形成すると、図4の図面代用写真に示すようにアルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために、細孔径分布が幅広くなるのでより好ましい。

【0032】尚、紙加工便覧第402頁には、水酸化アルミニウム粒子は、六角平板状であることが記載されている。この他、ハイジライト（商品名、昭和電工製）、HYDRAL（商品名、ALCOA製）等の水酸化アルミニウムが知られている。更に、特開昭2－276670号公報には、アスペクト比2～10の毛状束のアルミナゾルが、特開平3－285814号公報には、アスペクト比2～10の板状のベーマイトゾルが開示されている。しかしながら、以上の文献の夫々には、アルミナ水和物の形状と、後述するような粒子中の細孔構造もしくは分散性との関係は何等示されていない。

【0033】前記アルミナ水和物のBET表面積、該アルミナ水和物及び該アルミナ水和物を含有するインク受容層の細孔径分布、後述するような細孔容積、等温吸脱着曲線は、窒素吸着脱離方法によって同時に求めることができる。本発明で用いるアルミナ水和物のBET比表面積は、70～300m^2／gの範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲下限よりも小さい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着・固定することができなくなり、上記範囲上限より大きい場合には顔料を分散良く塗工できなくなって細孔径分布が制御できなくなる恐れがある。

【0034】本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが好ましくは、非晶質アルミナ水和物を製造することが可能な方法、例えば、バイヤー法、明ばん熱分解法等のいずれの方法を採用することができる。

【0035】本発明において、特に好ましく採用できる非晶質アルミナ水和物の製造方法としては、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解することによりアルミナ水和物を得る方法が挙げられる。ここで長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、更に炭素数12～22のアルコキシドを用いると、後述するようなアルコール分の除去、及びアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。上記方法には、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入し難いといった利点がある。更に、長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後のアルコールが除去し易いため、アルミニウムイソプロピキシド等の短鎖アルコキシドを用いる場合に比べて、アルミナ水和物の脱アルコール化を完全に行えるといった利点もある。更に、上記の長鎖のアルミニムアルコキシドを用いる方法では、加水分解により得られたアルミナ水和物粒子の形状が平板状になり易く、粒子形状の制御が容易である。当該方法では、加水分解の開始時の溶液のpHを6以下に設定することが非晶質アルミナ水和物を得るために好ましい。ここでpHが8以上になると、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質になる。

【0036】上記方法により得られたアルミナ水和物は、水熱合成の工程を経て、粒子を成長させる（熟成工程）。当該工程の条件を調整することにより、アルミナ水和物の粒子の細孔形状を特定の範囲に制御することができる。熟成時間を適当に設定すると、粒子径が比較的均一なアルミナ水和物の一次粒子が成長し、細孔を形成する一次粒子間の間隙は揃って細孔径分布が狭くなる。この条件よりも熟成時間をさらに長くすると細孔径分布に双峰を生じたアルミナ水和物が得られる。ここで得られたゾルは、特開平2－276670号公報で開示されているように、そのまま分散液として用いることもできるが、本発明では、ゾルをスプレードライ等の方法により一度乾燥して粉末状態にした後、分散液とすることが好ましい。この場合、アルミナ水和物の水への分散性がより向上する。

【0037】この方法で得られたアルミナ水和物は、細孔半径分布に２つ以上の極大を有する。細孔構造は主としてアルミナ水和物一次粒子間の間隙で形成されている。２つ以上の極大を有する理由は、本発明で用いるアルミナ水和物は平板状であり、且つ乾燥粉末中ではそれぞれの一次粒子はランダムな方向に向いているため、一次粒子が平板の主平面方向で重なった部分の間隙と、端面と主平面または端面で重なった部分の間隙とが発生することに起因していると考えられる。このように、細孔半径分布の２つ以上の極大はいずれも一次粒子間の間隙によって生じたもので、極大を有する細孔径の少なくとも一つは一次粒子の主平面の短軸または長軸径よりも小さくなり、他の極大を有する細孔径の少なくとも一つは同じように主平面の短軸または長軸径の数倍程度になる。本発明のアルミナ水和物は、前述したように、細孔半径分布に２つ以上の極大を持つ。かかるアルミナ水和物は、塗工用分散液中では一次粒子まで分散しているが、２つ以上の極大を有する細孔半径分布は、アルミナ水和物の分散、基材上への塗工、乾燥の工程を経てインク受容層を形成しても維持される。この理由は、図３の図面代用写真に示されるように、インク受容層中でも、一次粒子はそれぞれランダムな方向に向いていて、アル

ミナ水和物の場合と同じように、一次粒子が平板の主平面方向でバインダーを介して重なった部分の間隙と、端面と主平面または端面がバインダーを介して重なった部分の間隙とが、それぞれ発生していることに起因している細孔半径分布の２つ以上の極大がインク受容層においても維持されるためと推測している。

【００３８】尚、特開昭５８－１１０２８７号公報には０．０５μm以下と０．２～１０μmに細孔径のピークを有する記録シートが開示されている。但し、前者のピークは、一次粒子間の間隙によるが、後者のピークは、一次粒子が凝集した二次ないし三次以上の粒子間の間隙によって形成されていて、２つ以上の極大が夫々一次粒子間の間隙から生じている本発明とは異なる。従って、細孔径のピーク位置が全く異なっている。

【００３９】本発明の被記録媒体の前述した一態様では、基材上に、顔料としての前記アルミナ水和物と、バインダーを配合した塗工液（アルミナ水和物の分散液）を塗布してインク受容層とする。前記インク受容層の物性値は用いるアルミナ水和物のみで決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥風の風量、温度、送風方向などの種々の製造条件によって変化するので、本発明に係るインク受容層の特性を得るためには製造条件を最適な範囲に制御する必要がある。

【００４０】また、本発明の被記録媒体では、前記インク受容層の細孔半径分布についても、２つ以上の極大を持っている。比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。極大の一つは細孔半径１００Å以下が好ましく、より好ましくは１０～６０Åである。他の極大は細孔半径１００～２００Åの範囲が好ましい。前者の極大が上記範囲上限よりも大きくなるとインク中の染料の吸着・固定が悪くなって画像に滲み、ビーディングが発生する。後者の極大が上記範囲下限よりも小さくなるとインク中の溶媒成分の吸収が悪くなってインクの乾燥が悪くなって印字して装置から搬出された時にインク受容層表面が乾燥しなくなり、後者の極大が上記範囲上限よりも大きくなるとインク受容層にひび割れが発生し易くなる。

【００４１】本発明では、アルミナ水和物の細孔半径分布も２つ以上の極大を持っている。かかる細孔径分布はインク受容層と同じように、比較的小さい極大の一つは細孔半径１００Å以下が好ましく、より好ましくは１０～６０Åである。比較的大きい極大は細孔半径１００～２００Åの範囲が好ましい。インク受容層の細孔構造は、前述したようにアルミナ水和物の一次によって形成されているが、この細孔構造はアルミナ水和物において既にその性質を形成しているので、細孔半径分布の極大が上記範囲外になった場合にはインク受容層の細孔半径分布を上記規定範囲内にすることができない。

【００４２】前記インク受容層の全細孔容積は０．１～１．０cc／gの範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は０．４～０．６cc／gである。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合はインク受容層にひび割れ、粉落ちが発生し、上記範囲よりも小さい　合にはインクの吸収が悪くなる。さらにインク受容層の細孔　積は８cc／m²以上であることが好ましい。上記範囲以下では特に多色印字を行なった場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生する。細孔半径１００Å以下に極大値を持つ細孔の細孔容積は全細孔容積の０．１～１０％が好ましく、より好ましくは１～５％の範囲である。

【００４３】ここで細孔半径１００Å以下の細孔の細孔容積は、細孔半径分布で極大値を示す細孔半径での頻度の、半分の頻度を示す細孔半径までの範囲の細孔容積の幅である。インク受容層の細孔半径１００Å以下に極大値を持つ細孔の細孔容積が、上記範囲よりも小さくなるとインク中の染料の吸着が悪くなり、上記範囲を超えるとインク中の溶媒成分の吸収が悪くなる。アルミナ水和物の全細孔容積も０．４～１．０cc／gであり、さらに好ましくは０．４～０．６cc／gの範囲である。細孔半径１００Å以下に極大値を持つ細孔の容積は、全細孔容積の０．１～１０％が好ましい。より好ましい範囲は１～５％である。インク受容層の細孔容積はアルミナ水和物の細孔容積に依存するので、上記範囲外ではインク受容層の細孔容積を前記規定範囲にすることができなくなる。

【００４４】本発明の基材上にインク受容層を有する被記録媒体では、窒素吸着脱離方法により導かれるインク受容層の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の９０％の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差（ΔP）が、０．２以下であることが好ましい。より好ましい範囲は０．１５以下、さらに好ましい範囲は０．１０以下である。前記相対圧差（ΔP）はMcBain（J. Am. Chem. Soc.、５７巻、６９９、１９３５年）に述べられているように、インク壺形状の細孔が存在する可能性の目安に用いることができる。相対圧差（ΔP）が小さい方が細孔は直管に近く、大きくなるとインク壺状になる。相対圧差（ΔP）が上記範囲外の場合には、印字後のインクの乾燥性が悪くなる。尚、特開昭６０－２４５５８８号公報には、インク受容層に用いるアルミナキセロゲルの細孔の形状は、迷宮度の小さい均一で直線状のものが良く、入口が狭いインクボトル形、途中部分がくびれているひょうたん形、曲がりくねった形等は、吸収速度の観点から好ましくないことが記載されているが、実際の物性値等の具体的な測定方法については、何等示されていない。

【００４５】また、本発明の被記録媒体では、前記アルミナ水和物を含有するインク受容層を有するものについて、窒素吸着脱離方法により導かれるアルミナ水和物の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の９０

％の吸着ガス量での吸　と脱離の相対圧差（ΔＰ）が、０．２以下であることが好ましい。より好ましい範囲は０．１５以下、さらに好ましい範囲は０．１０以下である。この範囲外ではインク受容層の　温窒素吸脱　曲線から求めた相対圧差（ΔＰ）を前記規定範囲にすることができなくなる。

【００４６】本発明の被記録媒体に用いる前記アルミナ水和物表面の水酸基数は、10^{20}個／ｇ以上であることが好ましい。この値未満ではアルミナ水和物を水に分散した分散液の固形分濃度を上げられなくなる。かかるアルミナ水和物の水酸基数は、トリエチルアルミ溶液の滴定にて求めることができる。

【００４７】前記アルミナ水和物の表面電位はゼータ電位計で求めることが可能である。特開昭６０－２３２９９０号公報には、アルミナ化合物が、プラスチャージを持っていること、更に実施例においてゼータ電位の値が開示されているが、具体的な測定方法や条件については記載されていない。ゼータ電位の値は、測定装置のセル、電極構造、印加電圧、固形分濃度、分散液のｐＨ、用いる分散剤や添加剤に依存するため、測定条件、装置等を統一して測定を行わないと絶対値の直接比較はできない。

【００４８】本発明で用いるアルミナ水和物については、０．１重量％の水分散液で、分散剤及び添加剤を加えない状態のｐＨ６でのゼーター電位が１５ｍＶ以上であることが好ましい。当該ゼータ電位がこの範囲内にあると、アルミナ水和物は、分散液中で容易に一次粒子のレベルにまで分散し得る。当該ゼータ電位が１５ｍＶ未満である場合、固形分濃度が高くなるにつれて凝集物や沈殿物を生じたり、バインダー分散液とアルミナ水和物と混合した際に、粒子が部分的に凝集して大きな塊を形成する。このため、特にインク受容層を有する被記録媒体では、インク受容層の細孔径が著しく大きくなり、インク受容層の強度が低下して、粉落ちが生じたり、印字の際の染料の定着性が悪くなる恐れがある。

【００４９】アルミナ水和物は、一般的にｐＨの低い領域で安定であるため、分散性を改善するべく、酸を添加して分散液のｐＨを低下させることも知られているが、酸の添加は刺激臭や腐食の発生する点、及び用いるバインダーの種類に制限が加わる点で好ましくない。また、公知の分散剤を添加する方法では、分散液を塗布する際に液のはじき等が生じて好ましくない。一方、ｐＨ領域が高くなるとアルミナ水和物の種類によっては、一次粒子が凝集し粒子径が大きくなり、見かけ上高いゼータ電位を持つことがある。本発明で規定したアルミナ水和物のゼータ電位は、このような粒子の凝集が生じない状態で測定することは当然であるが、かかる粒子の凝集状態の有無を調べるためには、分散した粒子の粒子径を測定することが有効である。粒子径の測定方法としては、公知の方法を採用することができる。ただし、ゼータ電位の測定を行うｐＨ６の分散液中の粒子径は、粒子が安定に分散するとされているｐＨ４の分散液中の粒子径とほぼ同じ値をとることを確認することが必要である。

【００５０】本発明では、好ましくは、上述したような特定のアルミナ水和物であって硝酸根を０．１～１．０重量％含有したものを固形分濃度１５重量％でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度２０℃、ずり速度７．９秒$^{-1}$で測定して７５ＣＰＳ以下であり、特に好ましくは３０ＣＰＳ以下である。また、好ましくは、硝酸根を０．１～１．０重量％含有した上記同様のアルミナ水和物を固形分濃度２０重量％でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度２０℃、ずり速度１０．２秒$^{-1}$で測定して１００ＣＰＳ以下であり、特に好ましくは８０ＣＰＳ以下である。更に、、硝酸根を０．１～１．０重量％含有した上記同様のアルミナ水和物を固形分濃度２５重量％でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度２０℃、ずり速度１０．２秒$^{-1}$で測定して５００ＣＰＳ以下であることが好ましく、１６０ＣＰＳ以下であることが特に好ましい。上述したそれぞれの場合において、粘度が範囲の上限を超えると、分散液の固形分濃度を低下させる必要が生じ、量産性の点で好ましくない。

【００５１】前記アルミナ水和物の分散液の粘度は、例えばＢ型粘度計等の回転粘度計を用いて測定することができる。

【００５２】前記引用した擬ベーマイトを用いた従来例と本発明とを比較検討した結果、その差異は以下のようになる。

【００５３】１）上記の従来例においては、細孔径分布は、平均細孔半径の±１０Åの範囲で全細孔容積の４５または５５％の細孔容積であって、細孔径分布の幅が狭い範囲のみが開示されているに過ぎない。これに対し本発明者は、細孔径分布に２つの極大を持つアルミナ水和物と、該アルミナ水和物を用いたインク受容層が有効であることを見出した。この２つの極大を持つことによって、細孔の機能分離を行なって、比較的大きな径の細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい径の細孔でインク中の染料成分を吸着することによって、多色で高速に印字を行なっても、インクの乾燥が早く、発色の良い被記録媒体が得られることを見出した。

【００５４】２）上記の従来例においては、細孔径、細孔容積に関しては、細孔半径１０～４０Åの全細孔容積は０．２～１．０ｃｃ／ｇ、同４０～１００Åで０．１～０．４ｃｃ／ｇ、同１００～１０００Åで０．１ｃｃ／ｇであることが記載されている。これに対し本発明者は、インク受容層の単位面積あたりの細孔容積と等温窒素吸脱着曲線の関係が本明細書で述べられている範囲にすることによって、印字後のインクの吸着および乾燥が著しく改善されることを見出した。

【００５５】３）上記の従来例においては、擬ベーマイ

トゾルとこれを用いたインク受容層の製造方法が記載されている。また擬ベーマイトの形状と分散液の固形分濃度が記載されている。これに対し本発明者は、平板状アルミナ水和物を用いることを見出した。かかる平板状非晶質アルミナ水和物は、好ましくは、長鎖のアルミニウムアルコキシドを加水分解して製造することができるため、イオンや原料アルコールの混入量の少ないアルミナ水和物を容易に得ることができる。この工程では、アルミナ水和物は平板状粒子となり易く、形状の制御も容易である。従来より公知の毛状束のアルミナ水和物と比較して分散性が極めて高い。更に、ゾルから直接分散液（特に塗工用分散液）を調製しないで、アルミナ水和物を一度乾燥して粉末化して用いることによって、固形分濃度が高く粘度の低粘度の分散液を容易に得ることができる。

【0056】本発明の被記録媒体において、アルミナ水和物と組み合わせて用いることのできるバインダーとしては、水溶性高分子の中から自由に選択して用いることができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉またはその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。これらのバインダーは、単独であるいは複数種混合して用いることができる。アルミナ水和物とバインダーの混合比は1：1～30：1の間から任意に選択できる。より好ましい範囲は5：1～25：1である。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収が悪くなる。

【0057】アルミナ水和物、バインダーには必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤を必要に応じて添加することも可能である。

【0058】耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0059】本発明の被記録媒体の基材としては適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレン等を用いたレジンコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用できる。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

【0060】本発明の被記録媒体の製造に好適に用いるアルミナ水和物の分散液は、以下のように調製することができる。前述した粉末状のアルミナ水和物をイオン交換水に加えて所定の固形分濃度の液を調製する。続いて、当該分散液に、必要に応じて機械的な剪断力や超音波を付与してアルミナ水和物の粒子径を制御する。その後、別途調製したバインダー分散液を加え、必要に応じて分散、加温、脱泡等の処理を施して最終的な塗工用の分散液を得る。

【0061】本発明のインク受容層を有する被記録媒体において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、上記のアルミナ水和物などを含む分散溶液を塗工機を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法としては一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置などによる塗工技術を採用することができる。分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0．5～60g／m^2、より好ましくは5～45g／m^{2}である。必要に応じて塗工後にカレンダーロールなどを用いてインク受容層の表面平滑性を良くすることも可能である。

【0062】また、本発明のアルミナ水和物を内添したタイプの被記録媒体は、アルミナ水和物（その分散液）を抄紙工程で繊維状物質を含むスラリー中に添加する内添法を用いて製造することができる。かかる方法では、必要に応じて紙力向上剤、歩留まり向上剤、着色剤を添加して用いることができる。歩留まり向上剤としては、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物などのカチオン性歩留まり向上剤やアニオン性ポリアクリルアマイド、アニオン性コロイダルシリカなどのアニオン性歩留まり向上剤のうちで選択または併用して用いることができる。

【0063】本発明の被記録媒体に対して記録を行う際に使用されるインクは、主として色材（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも良い。

【0064】水溶性染料は、一般に水または水と有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有

機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、２０～９０重量％、好ましくは６０～９０重量％の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【００６５】上記水溶性の有機　剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数が１～４のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、１、２、６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が２～６個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコーメルチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【００６６】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり減少を防止するためにの潤滑剤としての効果が大きいため、特に好ましい。

【００６７】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上さえることにある。例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、１、３－ジメチル－２－イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、ｐＨ調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えることもできる。

【００６８】前記被記録媒体に上記インクを付与して記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が好ましく、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭５４－５９９３６号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【００６９】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。本発明に係る諸物性の測定は下記の要領で行なった。

１）ＢＥＴ比表面積、細孔径分布、細孔容積、等温脱離曲線特性

アルミナ水和物またはＰＥＴフィルム上にインク受容層を形成した被記録媒体を、十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。（カンタクローム社製、オートソーブ１）

・ＢＥＴ比表面積の計算はＢｒｕｎａｕｅｒらの方法を用いた。（Ｊ．Am．Chem．Soc．、６０巻、３０９、１９３８年）

・細孔半径、細孔容積の計算はＢａｒｒｃｔｔらの方法を用いた。（Ｊ．Am．Chem．Soc．、７３巻、３７３、１９５１年）

・等温窒素吸脱着曲線から、最大吸着ガス量の、９０％の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差（ΔＰ）を求めた。

２）Ｘ線回折像

Ｘ線回折装置（理学電機社製）を用いて行なった。

３）アルミナ水和物の形状観察（アスペクト比、縦横比、粒子形）

アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作った。この試料を透過型電子顕微鏡（日立社製、Ｈ－５００）で観察した。

４）水酸基数

アルミナ水和物１ｇを秤り取ってトリエチルアルミで滴定を行なった。

５）ゼーター電位

アルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度が０．１重量％になるように分散させた後に、硝酸を用いて分散液のｐＨを６に調整して測定した。（ブルックヘブン社製、ＢＩ－ＺＥＴＡ　ｐｌｕｓ、液温度２０℃、アクリルセル使用）

６）溶液粘度

アルミナ水和物の固形分濃度１５重量％の水分散液を作って、温度２０℃の状態で、ＴＯＫＩＭＥＣ社製、ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲを用いて、ずり速度７．９秒$^{-1}$で測定した。また、アルミナ水和物の固形分濃度２０、２５重量％の水分散液を作って、温度２０℃の状態で、ＴＯＫＩＭＥＣ社製、ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲを用いて、ずり速度１０．２秒$^{-1}$で測定した。

７）硝酸根

アルミナ水和物から硝酸根を熱水抽出してイオンクロマト（日立、Ｌ－３７２０）で測定して、アルミナ水和物中の重量％で表した。

８）印字特性

１mmに１６本の割合のノズル間隔で、１２８本のノズルを供えたインクジェットヘッドをＹ、Ｍ、Ｃ、Ｂｋの

４色分備えたインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより、インクジェット記録を行なって、インクの乾燥性（吸収性）、画像濃度、滲み、ビーディングについて評価した。

【００７０】（１）インク乾燥性

Ｙ、Ｍ、Ｃ、Ｂｋそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。単色印字でのインク量を１００％とした。インク量３００％でインクが指に付着しないものを◎、インク量２００％でインクが指に付着しないものを○、インク量１００％でインクが指に付着しないものを△、同１００％でインクが指に付着すれば×とした。

（２）画像濃度

Ｂｋインクでベタ印字した画像の画像濃度を、マクベス反射濃度計ＲＤ－９１８を用いて評価した。

（３）滲み、ビーディング

Ｙ、Ｍ、Ｃ、Ｂｋそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面の滲み、ビーディングを目視で評価した。単色印字でのインク量を１００％とした。インク量３００％で発生していなければ◎、インク量２００％で発生していなければ○、インク量１００％で発生していなければ△、同１００％で発生すれば×とした。

【００７１】インク組成

染料	５部
ジエチレングリコール	１０部
ポリエチレングリコール	１０部
水	７５部

染料

Ｙ　：Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー－８６

Ｍ　：Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３５

Ｃ　：Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー－１９９

Ｂｋ：Ｃ．Ｉ．フードブラック２

【００７２】実施例１～４

米国特許明細書第４２４２２７１号に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第４２０２８７０号に記載された方法で前記アルミニウムアルコキサイドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が７．９％になるまで水を加えた。アルミナスラリーのｐＨは９．５であった。３．９％の硝酸溶液を加えてｐＨを調整した。表１に示すそれぞれの熟成条件でコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを７５℃でスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物は図２のＸ線回折像に示すように非晶質であった。また図３の図面代用写真（電子顕微鏡写真：倍率３万倍）に示すように平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。結果を表２、図５及び図６に示す。

【００７３】ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製、ゴーセノールＮＨ１８）をイオン交換水に溶解・分散して１０重量％の溶液を得た。実施例１～４のアルミナ水和物を同じようにイオン交換水に分散して１５重量％の分散液を得た。上記アルミナ水和物とポリビニルアルコール溶液を、ポリビニルアルコール固形分とアルミナ水和物固形分が重量混合比で１：１０になる量をそれぞれ計量して、混ぜ合わせて攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を、厚み１００μｍのＰＥＴフィルム（東レ社製、ルミラー）の上にダイコートして厚さ３０μｍの受容層を得た。図４の図面代用写真（電子顕微鏡写真：倍率５万倍）は、インク受容層の断面を観察したものであり、平板状アルミナ水和物はインク受容層中でランダムに並んでいる。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表３に示す。

【００７４】実施例５～８

前記実施例１～４で調製したアルミナ水和物分散液と前記ポリビニルアルコール分散液を、アルミナ水和物固形分と実施例１と同じポリビニルアルコール固形分が重量混合比で１５：１になる量をそれぞれ計量、混合、攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を上質紙（大昭和製紙社製、しらおい１５７）上に２０ｇ／ｍ² エアーナイフコートしてインク受容層を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表４に示す。

【００７５】実施例９～１２

原料パルプとしてフリーネス（Ｃ．Ｓ．Ｆ．）３７０ｍｌの広葉樹さらしクラフトパルプ（ＬＢＫＰ）８０部および針葉樹クラフトパルプ４１０ｍｌの（ＮＢＫＰ）２０部を使用し、これに填材として上記実施例１～４で調製したアルミナ水和物をパルプ固形分に対して３５重量％、歩留まり向上剤としてカチオン化澱粉（王子ナショナル社製、ＣＡＴＯＦ）を同じくパルプ固形分に対して０．３重量％内添させ、さらに抄紙直前にポリアクリルアマイド系歩留まり向上剤（星光化学工業社製、パールフロックＦＲ－Ｘ）を０．０５重量％添加し、ＴＡＰＰＩ標準シートフォーマーを用いて坪量７０ｇ／ｍ² に抄紙した。次ぎに濃度２％の酸化澱粉　（日本食品社製、ＭＳ３８００）溶液をサイズプレス装置にて付着させて被記録媒体を得た。測定結果を表５に示す。

【００７６】比較例１

特開平４－４１８１号公報の実施例１に記載されている方法に従って、アルミナゾル（触媒化成社製、ＡＳ－２）とポリビニルアルコール（クラレ社製、ＰＶＡ１１７）を用いて被記録媒体を作った。前記アルミナゾルのゼーター電位を上記の方法で測定した。さらに前記アルミナゾルを固形分濃度として１５％になるように濃縮して粘度を測定した。物性値は表６に示す。

【００７７】比較例２

特開平4－4181号公報の実施例4に記載されている方法に従って、アルミナゾル（触媒化成社製、ＡＳ－3）と比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値は表6に示す。

【0078】比較例3

特開平3－143678号公報の実施例1に記載されている方法に従って、アルミナゾル（日産化学社製、100）と比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値は表6に示す。

【0079】比較例4

特開平5－32037号公報の実施例1に記載されている方法に従って、アルミナゾルを作った。該アルミナゾルと比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値は表6に示す。

【0080】

【表1】

熟成条件／試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熟成前ｐＨ	６．６	６．９	７．０	６．８
熟成温度（℃）	３０	４５	５０	５０
熟成期間	２週間	１２日間	８日間	５日間
熟成装置	オーブン	オーブン	オーブン	オートクレーブ

【0081】

【表2】

測定項目／試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
平均粒子径（ｎｍ）	４０	３５	３１	２８
アスペクト比	３．８	５．８	７．６	９．８
縦横比	０．７	０．７	０．７	０．７
ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）	８０	９５	１３０	１９０
細孔分布極大1（Å）	１２５	１１０	１４０	１２０
細孔分布極大2（Å）	１７	３０	５０	６０
細孔容積（ｃｃ／ｇ）	０．５７	０．５５	０．５５	０．５１
極大2の容積比（％）	５	８	１０	１０
相対圧差（ΔＰ）	０．０３	０．０２	０．１０	０．１１
水酸基数（個／ｇ）	1.9×10^{20}	1.5×10^{20}	1.7×10^{20}	2.0×10^{20}
ゼーター電位（ｍＶ）	２０	２３	１７	１７
硝酸根（重量％）	０．１	０．５	０．７	１．０
分散液粘度（ＣＰＳ） 15重量％	１８	１８	１７	１６
分散液粘度（ＣＰＳ） 20重量％	４３	５０	８０	７５
分散液粘度（ＣＰＳ） 25重量％	４１６	４３０	４８０	４６７

【0082】

【表3】

測定項目／試料	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
細孔分布極大1（Å）	125	110	125	130
細孔分布極大2（Å）	25	30	40	60
細孔容積（cc／g）	0.53	0.50	0.50	0.49
（cc／m^2）	9.0	8.6	8.4	8.2
極大2の容積比（%）	5	8	10	10
相対圧差（ΔP）	0.08	0.07	0.02	0.10
印字特性				
乾燥性	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.65	1.67	1.68	1.67
滲み	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎

【0083】

【表4】

測定項目／試料	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
印字特性				
乾燥性	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.51	1.52	1.51	1.52
滲み	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎

【0084】

【表5】

測定項目／試料	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
印字特性				
乾燥性	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.08	1.09	1.08	1.09
滲み	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎

【0085】

【表6】

測定項目／試料	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ゼーター電位（mV）	10	7	9	10
分散液粘度（CPS）	200	350	180	330
平均細孔半径（Å）	20	33	20	60
細孔分布極大値（Å）	20	30	22	60
細孔容積（cc／g）	0.83	0.50	0.06	0.66
（cc／m^2）	1.0	0.8	0.01	2.0
相対圧差（ΔP）	0.25	0.25	0.23	0.23
印字特性				
乾燥性	×	△	×	×
画像濃度	1.46	1.48	1.47	1.46
滲み	△	△	△	○
ビーディング	×	△	×	△

【0086】

【発明の効果】

1）同一顔料またはインク受容層に２つ以上の細孔径分布の極大があることで、細孔の機能分離を行なうことができる。

【0087】2）比較的径の小さな細孔でインク中の染料を効率的に吸収することができるため、解像度が良く十分な濃度の発色の画像を得ることができる。

【0088】3）比較的径の大きな細孔でインク中の溶媒成分の吸収を早くに行なうことができるため、ビーディングや滲み、インクの溢れ出しがなく解像度の良い画像を得る。

【0089】4）ヒステリシスを持たないことでインク中の溶媒成分の脱離がし易くなって、インクの乾燥性が良くなって、滲み、裏写りを防止することができる。

【0090】5）分散性が良いため、高い固形分濃度の分散液でも粘度を低くすることができる。

【0091】6）pHが７近傍の中性領域でも分散性が良いので、分散液の酸の添加量を少なくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の被記録媒体の実施形態を示す断面図である。

【図２】本発明に用いるアルミナ水和物のＸ線回折像を示す図である。

【図３】本発明に用いるアルミナ水和物の形状を示す図面代用写真である。

【図４】本発明に係るインク受容層の断面からみたインク受容層中のアルミナ水和物の配列を示す図面代用写真である。

【図５】本発明の実施例１のアルミナ水和物の細孔径分布を示す図である。

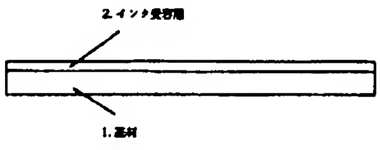
【図６】本発明の実施例１のアルミナ水和物の等温吸着曲線を示す図である。

【符号の説明】

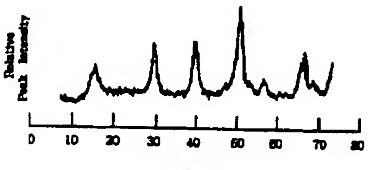
1　基材

2　インク受容層

【図１】

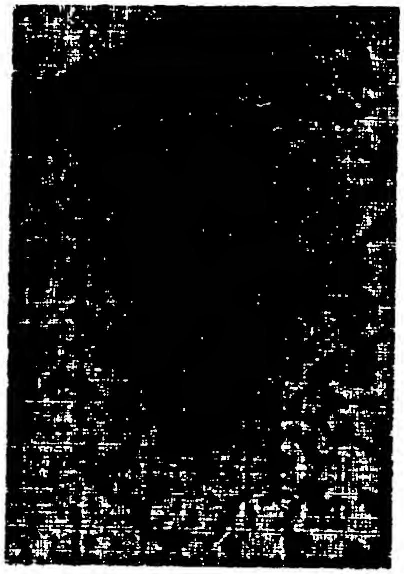


【図2】



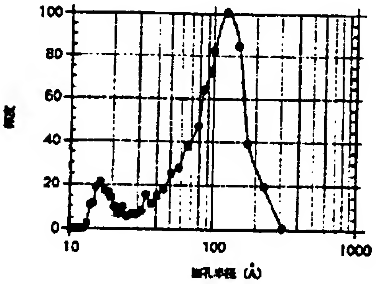
【図3】

図面代用写真



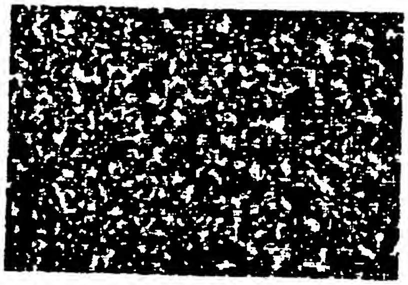
写　真

【図6】



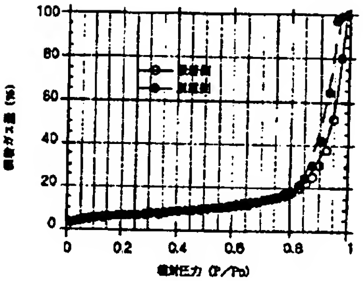
【図4】

図面代用写真



写　真

【図5】



【手続補正　】
【提出日】平成6年8月1日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】図3
【補正方法】変更
【補正内容】
【図3】本発明に用いるアルミナ水和物の粒子構造を示す図面代用写真である。

【手続補正2】
【補正対象　類名】明細書
【補正対象項目名】図4
【補正方法】変更
【補正内容】
【図4】本発明に係るインク受容層の断面から見たインク受容層中のアルミナ水和物の粒子構造を示す図面代用写真である。